X線励起ルミネッセンス法による希土類元素の分析 (第3報) 酸化ホルミウムおよび酸化ジルコニウム 中の希土類元素の定量

河 口 広 司*・中島篤之助**・高島教一郎**・大内義彦**

(昭和44年8月30日受理)

Analytical Application of X-ray Excited Optical Fluorescence Spectra III. Determination of Rare Earth Elements in Holmium Oxide and Zirconium Oxide

Hiroshi KAWAGUCHI,* Tokunosuke NAKAJIMA,
Kyoichiro TAKASHIMA and Yoshihiko OUCHI

Japan Atomic Energy Research Institute (Tokaimura, Nakagun, Ibaraki-ken)

*Present address; Faculty of Engineering, University of Nagoya (Furo-machi, Chikusa-ku, Nagoya-City)

Holmium was analyzed indirectly by diluting it with yttrium oxide. After the solutions of holmium sample and high purity yttrium were mixed (Ho: Y=1:100, by weight), oxalic acid solution was added to the mixture to precipitate the oxalate. The precipitate was filtered, dried and fired at 1000°C for 1.5 hours. The oxide powder thus prepared was irradiated by X-rays, and emission lines of Dy (572 mμ), Gd (315 mμ) and Eu (611 mμ) were measured. The detection limits of these elements in holmium were 5, 50 and 30 ppm, respectively.

The intensities of X-ray-excited optical fluorescence of rare earth elements in zirconium oxide were found to be strongly enhanced by addition of several per cent of thorium oxide to it. Zirconium and thorium were coprecipitated from the solution of them by ammonium hydroxide (Zr: Th=10:1, by weight). The precipitate was filtered, dried and fired at 1000°C for 1.5 hours. Fluorescences of Pr, Eu, Er, Ho and Sm were all detectable in a mixed matrix, while only Dy, Gd and Tb showed positive responses in pure zirconium oxide. Detection limits of these elements and quenching effects due to residual impurities were also investigated.

1. 緒 言

X線励起ルミネッセンス法によれば、酸化イットリウム¹⁾、酸化ランタン²⁾、酸化アルミニウム³⁾など、ある種の物質中に含まれている希土類元素は、きわめて高い感度で検出できることが知られている。ところが、このように希土類元素を発光させるための、マトリックスとし

て適当な物質は一部のものに限られており^{2,4)}、多くの希土類元素やその他の金属の酸化物は、この方法によって不純物の希土類元素を発光させることはできない。

Jaworowski ら⁴⁾ はこのような物質の場合には、その物質を酸化イットリウムで希釈すれば、それだけ検出感度は低くなるけれども、希土類不純物元素を間接的に分析することができるであろうと述べている。X線励起ルミネッセンス法は、酸化イットリウム中の希土類元素の分析にはきわめて高い感度をもっているので、分析しようとする物質を酸化イットリウムで希釈した場合でも、

* 名古屋大学工学部 (名古屋市千種区不老町)

** 日本原子力研究所 (茨城県那珂郡東海村)

1) 佐々木直久: 分析化学, **17**, 1387 (1968).

2) 中島篤之助・河口広司・高島教一郎・大内義彦: 分光研究, **18**, 210 (1969).

3) 高島教一郎・中島篤之助・河口広司・大内義彦: 分光研究, **18**, 262 (1969).

4) R. J. Jaworowski, J. F. Cosgrove, D. J. Bracco and R. M. Walters: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 751 (1968).

希土類不純物元素に対して発光分光分析法などの他の方法に匹敵するか、またはそれ以上の検出感度が得られる可能性がある。

ホルミウムは、天然には単一の核種 ^{165}Ho だけが存在していることなどから、正確に中性子吸収断面積を測定することが試みられており、そのさい、他の希土類不純物元素が妨害となる。酸化ホルミウムは、X線励起ルミネッセンス法によって希土類不純物元素を発光させるのには、マトリックスとして不適当な物質の一つであり、通常の方法では全く発光しない。著者らは、上述の希釈法の実用性を確かめる目的もあって、この方法で酸化ホルミウム中の希土類元素の分析を試みた。

ジルコニウムは原子炉用の材料として広く用いられているが、第1報²⁾でも述べたように、酸化ジルコニウム中の希土類不純物元素は、X線励起ルミネッセンス法によっても十分な感度を得ることはできない。また、酸化ホルミウムの場合のような酸化イットリウムで希釈する方法も、感度が低い点で好ましくない。著者らは、酸化ジルコニウムに酸化トリウムを少量混合すると、希土類元素の発光が飛躍的に増大するという事を見出した。本報では、これらの混合マトリックス中の希土類元素の発光、およびこの方法による分析例について報告する。

2. 装置および試薬

使用した装置および試料ホルダーは第1報²⁾で述べたものと同じであるから詳細については省略し、おもな操作条件だけを Table 1 に示す。

Table 1. Apparatus and operating conditions.

X-ray tube	Machlett, OEG-60; 50kV, 30mA
Power supply	ARL, Power supply of the "XIQ"
Monochromator	Hitachi, Model-139
Slit width	1mm (spectral purity: 1.8 m μ)
Wavelength range	200~700 m μ
Scanning speed	40, 10 m μ /min
Sample holder	Rigakudenki, glass, 16 $\times$ 20 $\times$ 0.5 mm
Recorder	Toadempa, EPR-2T

酸化ホルミウム: 日本イットリウム製の酸化ホルミウムを使用した。できるだけ少量の硝酸に溶解し、1 mg Ho/ml の溶液を調製してこれを用いた。

酸化イットリウム: 日本イットリウム製高純度酸化イットリウムを使用し、10 mgY/ml の溶液 (硝酸酸性) を調製して用いた。

ジルコニウム: 電子ビーム溶解法によって精製した高純度ジルコニウム (HP-2)⁵⁾ を使用した。ジルコニウム溶液はつぎのようにして調製した。このジルコニウム棒を旋盤で削り、そのターニング 5.00 g を白金ざらに秤りとり。水 50 ml フッ化水素酸 10 ml, 硝酸 3 ml を加えて溶解する。硫酸 (1+1) 25 ml を加えてひきつつき加熱し、硫酸白煙を発生させる。冷後水を加えて 250 ml とする (20 mg Zr/ml)。

トリウム: フランスより輸入した原子炉級高純度酸化トリウムを使用した。トリウム溶液はつぎのようにして調製した。この酸化トリウム 5.690 g を白金ざらに秤りとり、硝酸 (1+1) 60 ml, フッ化水素酸 (1+19) 2 ml を加え、ホットプレート上でおだやかに加熱して溶解する。冷後水を加えて 500 ml にする (10 mg Th/ml)。

不純物希土類元素: それぞれ Johnson Matthey 社製の酸化物を酸に溶解して使用した。

3. 酸化ホルミウムの分析

3.1. 試料の調製

イットリウム溶液 20 ml (200 mg Y) をピーカーにとり、ホルミウム溶液の一定量を添加する。この溶液を加熱したのち、攪拌しながら温シュウ酸溶液 (10%) を過剰に加え、イットリウムのシュウ酸塩を沈殿させる。冷後沈殿を濾別し、濾紙ごと乾燥器で乾燥する。沈殿が乾燥したら、これを濾紙からはがして磁製のつぼに移し、電気炉に入れる。1000°C で 1.5 時間加熱したのち、これをX線励起ルミネッセンス測定用の試料とする。

3.2. 酸化イットリウムによる希釈の影響

すでに述べたように、酸化ホルミウムのマトリックスでは、希土類元素のX線励起ルミネッセンスを発光しないので、酸化ホルミウムを酸化イットリウムに混合することにより、酸化ホルミウム中に存在する不純物希土類元素を発光させることを試みた。

使用した酸化イットリウムのルミネッセンススペクトルは Fig. 1 のようなパターンを示し、図のようにジスプロシウムおよびユーロピウムがわずかに残留しているのが検出できる。ユーロピウムおよびガドリニウムをそれぞれ 100 ppm ずつ添加したホルミウムをいろいろな割合でこのイットリウムに混合した。このようにして調製した試料のX線励起ルミネッセンスの強度変化を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 で曲線 1 と 4 はそれぞれユーロピウムとガドリニウム、曲線 2 はもともとイットリウム中に残留して

5) 中島篤之助, 高島教一郎, 賀集誠一郎, 長瀬道夫, 林主税: 日本金属学会第61回大会 (1967), 講演予稿集 p. 244.

Fig. 1. X-ray luminescence spectrum of high purity yttrium oxide (Dy, Eu: residual~0.5 ppm)

Fig. 2 Effect of dilution with yttrium on fluorescent emissions of rare earth elements in holmium. 1: Eu, 4: Gd-added 100 ppm in Ho, 2: Dy-residual in Y, 3: Dy-normalized intensity, 5: Ho

いたジスプロシウム, 曲線5は添加したホルミウムの強度である。また曲線3は, もともとイットリウム中に残留していたジスプロシウムが全部ホルミウム中の不純物であったと考え, ホルミウムの混合比が一定であればジスプロシウムの強度はその量に比例すると仮定して, 曲線2から計算で求めたものである。

この図からつぎのようなことがわかる。

(1) ユーロピウムは, $Y : Ho = 100 : 1$ (重量比) 附近の混合比のときルミネッセンス強度が最大になる。ホルミウムの添加量が少ないときには, イットリウム中に残留していたユーロピウムの強度に近づき一定になる。ホルミウムの添加量が増すと, ユーロピウムのイットリウムに対する割合は増加するが, ホルミウムの“quenching”効果により急激に強度が減少する。

(2) イットリウム中に残留していて, ホルミウム中には比較的少量しか入っていないジスプロシウムは, 少量(0.2%)のホルミウムが入っただけで, その“quenching”効果によりルミネッセンス強度は減少する。

(3) しかし, イットリウム中には残留していなくて, ホルミウム中だけにジスプロシウムが含まれていた場合には, やはり $Y : Ho = 100 : 1 \sim 2$ の混合比のときその強度が最大になると推定できる(曲線3)。

(4) ガドリニウムの場合は, イットリウム 100 に対しホルミウムが 3~5 のとき強度が最大になるが, その変化の割合は比較的小さい。

以上のことから, ホルミウム中の不純物の定量には, $Y : Ho = 100 : 1 \sim 2$ の混合比が適当と考えられ, 以下の実験は 100 : 1 の混合比で行なった。Fig. 3 にガドリニウム, ジスプロシウムおよびユーロピウムをそれぞれ 100 ppm ずつ添加したホルミウムを, イットリウムに 100 : 1 の割合で混合したときのルミネッセンススペクトルを示す。

Fig. 3 X-ray luminescence spectrum of the mixed oxide ($Y : Ho = 100 : 1$). 100 ppm of Dy, Gd and Eu were added to holmium

3.3. 定量例

イットリウム自身がすでに希土類不純物元素を含んでいるため, ホルミウム中の不純物元素を定量するまえに, まずイットリウム中の不純物元素を定量しておかねばならない。定量法はすべて標準添加法により, Fig. 4 に日本イットリウム製の酸化ホルミウム中のジスプロシウムの定量の例を示す。

Fig. 4. (a) から, 希釈に使用したイットリウム中のジスプロシウムの残留量は 0.5 ppm であり, これをホルミウム中の濃度に換算すると 100 倍して 50 ppm となる。一方 Fig. 4. (b) から, $Y : Ho = 100 : 1$ の混合物から求めたホルミウム中のジスプロシウムの濃度は 80 ppm となり, 実際の試料中のジスプロシウムの濃度は $80 - 50 = 30$ ppm ということになる。

Fig. 4 Determination of Dy in holmium by standard addition method. (a) pure yttrium oxide, (b) mixed oxide (Y:Ho=100:1)

同様に、ユーロピウムを測定した結果、イットリウム中には 0.5 ppm 残留しており、これを補正してホルミウム中の濃度として 150 ppm という値が得られた。またガドリニウムは検出下限以下であった。もし、全く純粋なイットリウムを使用したとすれば、この方法で得られるホルミウム中の不純物の定量下限は、Dy: 5 ppm, Eu: 30 ppm, Gd: 50 ppm であった。またサマリウムは、スペクトル線がホルミウムの 549 mμ のスペクトル線のすそにかかるため、500 ppm 以上でないと検出できない。

4. 酸化ジルコニウムの分析

4.1 試料の調製

ジルコニウム溶液 10 ml (200mg·Zr) をピーカーにとり、一定量の希土類元素溶液およびトリウム溶液を添加する。アンモニア水 (1+1) を過剰量加えてジルコニウムの水酸化物を沈殿させる。濾過びんを用いて沈殿を吸引濾過し、アンモニア水 (2%) で数回洗浄する。濾紙ごと沈殿を乾燥器で乾燥する。乾燥後沈殿を濾紙からはがして磁製のつばに移し、電気炉に入れ 1000°C で 1.5 時間加熱する。冷後プラスチック製カプセルに入れ、アマルガメータで粉碎し、これをX線励起ルミネッセンス測定用の試料とする。

4.2 酸化トリウムの添加量の影響

酸化ジルコニウム中の希土類は、第1報²⁾で述べたようにジスプロシウムが中程度の感度があり、ガドリニウムおよびテルビウムがわずかに発光する以外は、100 ppm 程度の不純物はX線励起ルミネッセンス法では検出できない。

Fig. 5 に、この実験に使用した酸化ジルコニウムのX線励起ルミネッセンススペクトルを示す。500 mμ 附近の幅広い山は、酸化ジルコニウムのいわゆるホストエ

Fig. 5 X-ray luminescence spectrum of ZrO₂

Fig. 6 X-ray luminescence spectrum of Dy (25 ppm) in ZrO₂

ミッションであるのか、またはジルコニウム中の微量の希土類元素の不純物によるけい光であるのか不明である。また Fig. 6 に、このジルコニウムに 25 ppm のジスプロシウムを添加した場合のスペクトルを示す。ジスプロシウムは 490 mμ と 578 mμ に強いスペクトル線を発光する。

ジスプロシウム以外の希土類元素の定量のために、ホルミウムの分析のさい行なったように、ジルコニウムをイットリウムで希釈する方法は感度が悪く実用的でない。そこで、逆にジルコニウムに少量のイットリウムなどのよくルミネッセンスを発光する物質を添加することによって、ルミネッセンス強度を増加させることができないかを調べた。ジルコニウムにイットリウムを数%以下添加した場合は、添加量とともに逆にルミネッセンス強度は減少した。一方トリウムを添加した場合には、ジスプロシウム強度は減少するが、その他いくつかの希土類元素は、純粋な酸化ジルコニウム中では全く発光しなかったのがよく発光するようになり、ガドリニウムおよびテルビウムも発光強度がきわめて大きくなることを見出された。この様子を Fig. 7 に示す。

図のように、発光強度は Zr:Th=10:1 (重量比) 附近の混合比のとき最大値に近づく。トリウムの割合がさ

Fig. 7 Effect of thorium addition on the fluorescent emission of 10 ppm of Eu, Gd and Dy in zirconium

Fig. 8 X-ray luminescence spectrum of the mixed oxide (Zr:Th=10:1). 10 ppm of Gd, Tb and Eu were added to zirconium

らに増加するとトリウムによる希釈の効果が大きくなり、またトリウム中の不純物の影響が現われる可能性がある。そこで以下の実験は $\text{Zr} : \text{Th} = 10 : 1$ の混合比で行なうことにした。

Fig. 8 は、ユーロピウム、テルビウムおよびガドリニウムをそれぞれ 10 ppm ずつ添加したジルコニウム試料に、トリウムを 10 : 1 の割合で混合したもののルミネッセンススペクトルである。340 mμ 附近の幅広い山は酸化トリウムホストエミッションと考えられる。またこの実験に使用した酸化トリウムは、X線励起ルミネッセンス法で希土類不純物元素が全く検出されなかった。別の実験で求めたこの方法による、酸化トリウム中の Eu, Gd, Dy および Sm の検出下限は、それぞれ 0.05, 0.05, 0.2 および 0.2 ppm であった。

4.3 不純物元素の影響

X線励起ルミネッセンス強度におよぼす希土類元素以外の不純物元素の影響を調べるため、ジルコニウム溶液に不純物元素として鉄およびニッケルを添加した。この結果をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Fig. 9 のジスプロシウムはトリウムを混合しないジルコニウム

Fig. 9 Effect of iron addition on the fluorescent emission of 10 ppm of Eu, Gd, Tb and Dy in Zr. Eu, Gd and Tb: mixed oxide matrix (Zr: Th=10:1), Dy: pure ZrO_2 matrix

Fig. 10 Effect of nickel addition on the fluorescent emission of 10 ppm of Eu, Gd and Tb in Zr. mixed oxide matrix (Zr: Th=10:1)

をマトリックスとした場合であるが、その他は $\text{Zr} : \text{Th} = 10 : 1$ に混合した試料をマトリックスとした場合である。

これらの結果から、つぎのようなことがわかる。

- (1) 希土類元素の種類により、不純物元素から受ける影響が異なる。
- (2) 鉄よりニッケルの方が強度を減少させる影響が大きい。
- (3) トリウムを混合した試料より、純粋な酸化ジルコニウムの方が不純物の影響を受けやすい。
- (4) テルビウムはユーロピウムに対してはよい内標準元素になるが、ガドリニウムやジスプロシウムに対しては適当ではない。

結局、この方法で希土類元素を分析するためには、適当な内標準元素を選ぶこと、ジルコニウムを希土類以外の元素に対してある程度精製すること、などが必要になる。

4.4 検量線

トリウムを混合しないジルコニウムをマトリックスとして作成したジスプロシウムの検量線を Fig. 11 に、 $\text{Zr} : \text{Th} = 10 : 1$ の混合比でトリウムを混合したマトリックスについて作成した、ユーロピウムとガドリニウムの検量線を Fig. 12 に示した。後者では、ジルコニウムに 10 ppm 添加したテルビウムを内標準にしている。ユーロピウムの場合は、各測定点はよく直線上にのっているが、ガドリニウムの場合はテルビウムが満足すべき内標準ではないため、直線へののりはあまりよくない。

4.5 検出限界

スペクトル線の強度が、バックグラウンドの変動の3倍の強度になったときをその元素の検出限界と考えて、

Fig. 11 Analytical curve of Dy in pure ZrO_2 matrix

Fig. 12 Analytical curves of Eu and Gd using 10 ppm of Tb as the internal standard. mixed oxide matrix ($\text{Zr} : \text{Th} = 10 : 1$)

Table 2. Wavelengths and detection limits.

Element	Wavelength ($\text{m}\mu$)	Detection limit	
		Pure Zr (ppm)	Zr-Th mixture (10:1) (ppm)
Pr	500	n.d.*	1
Nd	—	n.d.	n.d.
Sm	570	n.d.	30
Eu	589	n.d.	0.1
Dy	578	3	10
Gd	313	50	0.5
Tb	542	50	0.1
Ho	541	n.d.	50
Er	545	n.d.	10
Tm	—	n.d.	n.d.

* n.d.—100ppm of the element is not detected.

各元素の検出限界を求めた結果を Table 2 に示す。比較のために、トリウムを混合しないジルコニウムマトリックスの場合と、 $\text{Zr} : \text{Th} = 10 : 1$ の割合でトリウムを混合したマトリックスの場合が示してある。これらの結果から、トリウムの添加による影響がきわめて大きいことがわかる。

5. 結 言

単独では全くX線励起ルミネッセンスを発光しない酸化ホルミウムと、発光はするが感度の不じゅうぶんな酸化ジルコニウムの場合について、混合マトリックス法の有効性を調べた。

酸化ホルミウムの場合は、これを高純度酸化イットリ

ウムで100倍に希釈したときホルミウム中の希土類不純物元素の感度が最大になり、純粋なイットリウムさえ得られれば発光分光分析と同等以上の感度が得られることがわかった。しかし、この場合の希釈率が比較的大きいことから、きわめて純度の高い酸化イットリウムを使う必要がある。イットリウム中に不純物が残留している場合は、その定量誤差の100倍が、ホルミウム中の不純物の定量誤差に加算されることになり、残留量が多くなると事実上この方法を適用することはできない。ホルミウム中の不純物の量が多い場合には、希釈率を100:3~5に下げた方が誤差が少なくなると考えられる。またイットリウムの代わりにトリウムを用いた場合には、ホルミウムによる quenching 効果がイットリウムの場合よりさらに大きく、実用にならなかった。

高純度イットリウムは最近大量生産されるようになり、比較的安価に入手できるようになったので、ホルミウム以外の物質についても、この方法が適用できると考えられる。

ジルコニウムにトリウムを10:1の割合で混合して、共沈法で調製した酸化物では、純粋な酸化ジルコニウムに比べて、希土類元素のルミネッセンスが元素により数百倍も強く発光することが見出された。酸化トリウム中の希土類元素が強く発光することはすでに知られているが、酸化ジルコニウム中のトリウムがどのような作用をしているかは不明である。これを調べるために、この混合酸化物をX線回折法で測定したが、酸化ジルコニウムおよび酸化トリウムのそれぞれの結晶に基づくスペクトルのほかには、何ら新しいピークを検出することができなかった。すなわち、X線的には新しい結晶または化合物が生成したという証拠はなかった。また、沈殿を作る

さいに、希土類元素が全部酸化トリウム結晶の中にとり込まれたと考えることも常識的には困難である。

DeKalb ら⁶⁾は、酸化イットリウムに数 ppm 程度の鉄を加えると、希土類元素のルミネッセンス強度が約2倍に増加するという現象を見出したが、おそらくこれは別のメカニズムであろうと考えられる。また、Jawarowski ら⁷⁾は、イットリウム中のユーロビウムのルミネッセンス強度が、トリウムを添加することによって増大するという事を見出している。この場合の強度の増加はそれほど大きくはないが、酸化ジルコニウムの場合と類似のメカニズムがあるように思われる。結局、酸化トリウムはX線エネルギーを円滑に希土類元素に移すための中間的な媒体になっていると考えることはできるが、酸化ジルコニウムが基体の場合酸化イットリウムが有効でないのは何故か、また、このような物質が他にもあるのかなど、今後に残された問題は多い。

以上のように、混合マトリックスを使用する方法はある場合にはきわめて有効で、ルミネッセンス強度を数百倍も増加させたり、全く発光しない元素を発光させたりすることができる。しかし、このような混合物の組み合わせや、混合比などについては、X線励起ルミネッセンスの発光機構がもっとはっきりしないと一般的な解答は得られない。現在の時点では、逆にこのようないわゆる第3元素の影響を深く調べるのが、X線励起ルミネッセンスのメカニズムを明らかにする有力な手段になると考えられる。

- 6) E. L. Dekalb, V. A. Fassel, T. Taniguchi and T. R. Saranathan: *Anal. Chem.*, **40**, 2082 (1968).
- 7) R. J. Jaworowski and J. F. Cosgrove: *Spectrochimica Acta*, **23B**, 765 (1968).